

English translation of claim 1 of document FR 2 038 715

-----

1. Device for manufacturing a crystalline compound according to the method described in the main patent, characterized in that it comprises two closed concentric enclosures having a rotational symmetry having the same axis as the seed and the seed holder, one of which being disposed for the vertical elongation of a crystal by means of said seed holder, and the other for renewing, in vapour phase, at least one of the components which is soluble in a solvent, said enclosures communicating by an annular passage located next to their lowest common inside level and each being provided, at their upper part, with gas input and output pipes.

\*\*\*\*\*

English translation of claim 1 of document FR 2 479 276

-----

1. Method of monocrystalline growing, using the Czochralski method in an elongating apparatus comprising two tight superposed enclosures (1, 8), of a series of ingots (15) of a semiconductor material, in particular of silicon, from a bath (5) of said material contained in a cup (4) located in the lower tight enclosure (1) and maintained melting at the appropriate temperature and under a sub-atmospheric pressure, the elongating (12, 13) and reception means of said ingots being located in the upper tight enclosure (8), also maintained at a sub-atmospheric pressure during the elongating operation, the method characterized in that, during the elongation of a first ingot (15), and while the bath (5) level has sufficiently lowered in the cup (4), this is filled with fine particles (17) of the same material coming from a tank (16) comprising at least one chamber (18) maintained at the same pressure as the tight enclosures (1, 8), in that this filling is regularly continued so as to keep the level of said bath (5) in the cup (4) substantively constant and at its maximum (5a) untill the end of the first elongation, and in that said bath (5) is then maintained in the lower tight enclosure (1) at the temperature and pressure conditions necessary for the growth of the next ingot, untill said growth and during it.

# CERTIFICAT D'ADDITION A UN BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 27 mars 1969, à 14 h 48 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 28 décembre 1970.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 8-1-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).... **B 01 j 17/00.**

(71) Déposant : R.T.C. LA RADIOTECHNIQUE-COMPELEC, résidant en France  
(Hauts-de-Seine).

Mandataire :

(54) **Procédé de fabrication de composés cristallins.**

(72) Invention : Jean-Pierre Besselere, Emile Deyris et Jean-Marc Le Duc.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

(61) Nature du titre principal : **Brevet d'invention n° 1.568.042 du 18 janvier 1968.**

La présente addition concerne un perfectionnement aux dispositifs de mise en oeuvre du procédé de fabrication de composés cristallins faisant l'objet du brevet principal. Ledit procédé de fabrication continue, destiné en particulier à la réalisation de monocristaux semiconducteurs, comme par exemple l'arséniure de gallium, le phosphure de gallium, consiste à mettre en contact un germe cristallin et la surface d'une solution en phase liquide du composé dans laquelle règne un fort gradient de température, puis à effectuer un tirage vertical dudit germe. Ledit procédé est remarquable notamment en ce que ladite solution est alimentée en continu, en au moins un composant soluble du composé, par apport de ce composant en une région de la phase liquide qui est isolée de ladite surface et par diffusion dudit composant en direction de ladite surface grâce à un gradient négatif de température maintenu fixe au sein de la solution.

Les dispositifs de mise en oeuvre de ce procédé comprennent deux enceintes dont l'une est agencée pour le tirage vertical et l'autre pour le renouvellement du ou des composants. Les dispositifs sont complétés par des moyens de tirage d'une part, de chauffage d'autre part.

Bien qu'une rotation du germe soit prévue le plus souvent dans l'application du procédé ci-dessus, comme dans l'application de la méthode de tirage dite de Czochralski, il est préférable, pour l'homogénéité et la régularité du cristal en formation, que la tige portant le germe, fixe ou tournante, constitue un axe de symétrie de révolution du dispositif.

On connaît des dispositifs de croissance de cristaux de composés semiconducteurs, particulièrement destinés à la croissance à partir de solution en phase liquide du composé dans un des composants, notamment d'arséniure de gallium dans le gallium, présentant une symétrie de révolution et comportant deux enceintes communicantes. Ces dispositifs, tels qu'il sont décrits dans le brevet américain n° 3 198 606 ne sont pas conçus pour réaliser une synthèse du composé à partir de ses composants et ne permettent pas de fabriquer des cristaux de très grandes dimensions, les dimensions du cristal de même que la vitesse de croissance du cristal étant fonction des dimensions des dispositifs qui ne disposent pas de moyens d'apport continu à la solution, ni de moyens de tirage continu. La solution progressive d'un composant en phase vapeur n'y est pas possible et de plus, les deux encein-

tes sont contigües, ce qui ne permet pas toujours d'obtenir un gradient optimal déterminé.

Le but de la présente addition est une mise en oeuvre du procédé décrit dans le brevet principal, dans les meilleures conditions de régularité.

Selon l'addition, le dispositif de fabrication d'un composé cristallin selon le procédé décrit dans le brevet principal est remarquable en ce qu'il comporte deux enceintes fermées, concentriques, et présentant une symétrie de révolution, de même axe que le germe et le porte germe, dont l'une est agencée pour le tirage vertical d'un cristal au moyen dudit porte germe, et l'autre pour le renouvellement en phase vapeur d'au moins un des composants solubles dans le composant solvant, lesdites enceintes communiquant par un passage annulaire situé au voisinage de leur niveau commun intérieur le plus bas et étant chacune à leur partie supérieure munie de tubulures d'arrivée et de départ de gaz.

La symétrie de révolution du dispositif élimine toute direction préférentielle entraînant une dissymétrie dans la croissance et des irrégularités dans le cristal. Le chauffage peut être mieux réparti et le gradient de température est le même selon toutes les orientations.

La communication entre les deux enceintes permet la diffusion du composant soluble au sein de la solution liquide depuis la surface où ce composant est apporté jusqu'au point de cristallisation, mais les atmosphères gazeuses des deux enceintes, régissant d'une part au-dessus de ladite surface et d'autre part autour du germe et du cristal en formation sont séparées.

Les tubulures débouchant dans l'enceinte de tirage servent au balayage éventuel de celle-ci avec un gaz neutre ou réducteur, les tubulures débouchant dans l'enceinte de renouvellement servent d'une part à l'apport continu du composant soluble, sous forme gazeuse, entraîné éventuellement par un autre gaz, neutre, ou réducteur de préférence, ou sous forme d'un composé gazeux, par exemple un halogénure. Une autre tubulure peut être ajoutée à cette enceinte pour l'apport continu d'un autre composant qui peut même être le composant solvant. Dans ce dernier cas le temps de fabrication n'est pas limité par le volume de solvant présent au début de l'opération.

La description qui va suivre, en regard du dessin annexé, donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre com-

ment l'invention peut être réalisée.

La figure unique est une coupe schématique d'un dispositif de fabrication de monocristaux de composé semiconducteur binaire, destiné en particulier à la fabrication de cristaux d'arséniure de gallium, suivant le procédé faisant l'objet du brevet principal.

Les deux enceintes du dispositif sont constituées par les deux compartiments 1 et 2 d'un réacteur 3 réalisé par exemple en quartz. L'enceinte 1 est annulaire, l'enceinte 2 est cylindrique; les deux enceintes sont concentriques et de même axe que la tige porte germe figurée en 4. Les deux enceintes sont séparées par une double cloison annulaire, entre les parois 5 et 6 de laquelle se trouve un volume suffisant pour y loger des moyens de réglage et de contrôle de la température de part et d'autre de cette cloison. Les deux enceintes communiquent uniquement par un passage annulaire 7 dont la hauteur est inférieure à la hauteur de la solution liquide 10 normalement contenue dans le dispositif, les volumes 20 et 21 ne devant pas communiquer.

L'enceinte 1 est fermée et reçoit une tubulure 8 destinée à l'alimenter en un composant en phase vapeur et une tubulure 9 destinée à l'évacuation de vapeurs dans le cas d'une circulation en continu. Il est possible également de prévoir sur cette même enceinte des arrivées d'alimentation continue en un composant en phase liquide ou même solide (sous forme de poudre, granulés ou autres); toutes les canalisations débouchent dans l'enceinte 1 en des points situés au-dessus du niveau normal de la solution 10.

L'enceinte 2 est fermée, le passage de la tige porte germe 4, est rendu étanche par un des moyens connus, par exemple un anneau de métal liquide 11, de préférence choisi parmi les composants du corps à cristalliser. Une tubulure d'arrivée de gaz 12 et une tubulure de sortie de gaz 13 permettent de balayer le volume intérieur de l'enceinte 2 au moyen d'un gaz neutre ou autre, par exemple de l'hydrogène, de l'azote ou de l'argon. La tubulure 8 peut être reliée à une ampoule 14 servant à l'évaporation d'un composant volatil soluble dans le composant liquide. Par exemple, dans le cas d'élaboration d'un cristal d'arséniure de gallium, l'ampoule 14 est garnie d'arsenic 19 qui, chauffé à une température donnant la pression de vapeur voulue au moyen d'un four 22, s'évapore et alimente la solution 10 qui, dans ce cas, est faite dans du gallium. Une tubulure 23 permet d'envoyer un gaz porteur,

par exemple un mélange d'hydrogène et d'azote qui véhicule l'arsenic et réduit les oxydes pouvant se former à la surface de la solution.

5 Le dispositif est complété par des moyens de tirage du type utilisé de façon classique, à mouvement très lent et rotation simultanée du germe 15.

10 Le dispositif est encore complété par des moyens de chauffage qui permettent d'obtenir le gradient de température nécessaire au sein de la solution. Ces moyens comprennent par exemple un four 16 dont l'élément chauffant 17 est à proximité de la surface extérieure de l'enceinte 1, et un four 18 dont la structure est prévue pour assurer un écart déterminé de température entre la surface du liquide dans l'enceinte 1 et celle de la surface du liquide dans l'enceinte 2 ; la double cloison 5, 6 permet d'obtenir le gradient optimal même si un très fort gradient est nécessaire ; par exemple une différence de plus de 200° peut être assurée et maintenue constamment dans le liquide contenu dans les enceintes 1 et 2.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de fabrication d'un composé cristallin selon le procédé décrit dans le brevet principal, caractérisé en ce qu'il comporte deux enceintes fermées, concentriques, et présentant une symétrie de révolution de même axe que le germe et le porte germe,  
5 dont l'une est agencée pour le tirage vertical d'un cristal au moyen dudit porte germe, et l'autre pour le renouvellement en phase vapeur d'au moins un des composants solubles dans un composant solvant, lesdites enceintes communiquant par un passage annulaire situé au voisinage de leur niveau commun intérieur le plus bas et  
10 étant chacune, à leur partie supérieure, munie de tubulures d'arrivée et de départ de gaz.
2. Dispositif de fabrication d'un composé cristallin selon le procédé décrit dans le brevet principal, conforme à la revendication 1, dans lequel les deux enceintes sont partiellement sépa-  
15 rées par une double cloison entre les parois de laquelle sont placés des moyens de maintien d'une différence de température déterminée entre les deux enceintes.

